Über die Dehydracetsäure.

Von **Ludwig Haitinger.**

Unter den bezüglich ihrer Stellung im chemischen Systeme noch nicht genügend erforschten organischen Säuren von verhältnissmässig einfacher Zusammensetzung hat die von Geuther entdeckte Dehydracetsäure $C_8H_8O_4$ schon öfter die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt. Gleichwohl sind die vorliegenden Angaben über Umsetzungen derselben nur dürftige. Eine interessante Spaltung der Säure wurde von A. Oppenheim und H. Precht[1] aufgefunden. Erhitzt man nämlich Dehydracetsäure mit überschüssigem Ätznatron, so zerfällt sie glattauf in zwei Moleküle Essigsäure und je ein Molekül Kohlensäure und Aceton.

Vor Kurzem haben nun Lieben und Haitinger[2] constatirt, dass die Chelidonsäure in ähnlicher Weise behandelt, zwei Moleküle Oxalsäure und ein Molekül Aceton liefert. Die Analogie beider Zersetzungen ist auffallend und erlaubt die Möglichkeit vorauszusehen, dass den beiden genannten Säuren auch eine analoge Constitution zukomme. Man braucht nur anzunehmen, dass die beiden bei der Zerlegung durch Alkalien in die Oxalsäure eingehenden Carboxylgruppen der Chelidonsäure in der Dehydracetsäure durch Methylgruppen vertreten seien und letztere Säure ausserdem noch ein leicht abspaltbares Carboxyl enthalte.

Drücken wir diese Anschauung graphisch aus, so erhalten wir aus der Zersetzungsgleichung der Chelidonsäure:

---

[1] Berichte d. deutsch. chem. Ges. 1876, p. 25.

[2] Monatshefte für Chemie. 1884, p. 339, vgl. auch 1883, p. 273 u. 339.

$$\begin{array}{lllllllll}
COOH & & & & & COOH & & \\
| & & & & & | & & \\
C = & CH & & & & COOH & CH_3 & \\
| & | & & & & & | & \\
O & CO & + & 3H_2O & = & + & CO & \\
| & | & & & & & | & \\
C = & CH & & & & COOH & CH_3 & \\
| & & & & & | & & \\
COOH & & & & & COOH & &
\end{array}$$

jene für die Dehydracetsäure:

$$\begin{array}{llllllll}
CH_3 & & & & & CH_3 & & & \\
| & & & & & | & & & \\
C = & CH & & & & COOH & CH_3 & & \\
| & | & & & & & | & & \\
O & CO & + & 3H_2O & = & + & CO & + & \\
| & | & & & & & | & & \\
C = & C—COOH & & & & COOH & CH_3 & & CO_2 \\
| & & & & & | & & & \\
CH_3 & & & & & CH_3 & & &
\end{array}$$

Besteht nun wirklich eine so nahe Relation zwischen beiden Säuren, so muss sich jedenfalls auch in ihrem Verhalten zu anderen Reagentien eine gewisse Übereinstimmung zeigen.

Von der Chelidonsäure ist nun bekannt, dass sie durch blosse Digestion mit wässerigem Ammoniak in eine stickstoffhältige Säure, in Oxypyridindicarbonsäure (Ammonchelidonsäure) übergeführt wird:

$$C_7H_7O_6 + NH_3 = C_7H_5NO_5 + H_2O.$$

Es schien nun von hohem Interesse, zu prüfen, ob nicht auch Dehydracetsäure in ähnlich leichter Weise in ein Pyridinderivat verwandelt werden könne.

Der Versuch hat gezeigt, dass Letzteres wirklich der Fall ist. Erhitzt man nämlich Dehydracetsäure mit wässerigem Ammoniak, so erhält man als Hauptproduct — wenigstens bei länger fortgesetzter Digestion — eine Substanz, welche nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten ein vollkommenes Analogon des durch Erhitzen oben citirter Ammonchelidonsäure zu erhaltenden Oxypyridins ist. Der neue Körper ist fest, krystallinisch, leicht löslich in Wasser; er besitzt schwach basische Eigenschaften und liefert ein Chloroplatinat. Mit Brom behandelt,

gibt er ein Dibromsubstitutionsproduct. Destillirt man ihn mit Zinkstaub, so erhält man reichliche Mengen einer bei 147°—151° siedenden Base, welche sich durch Eigenschaften und Verhalten als ein Lutidin C_7H_9N zu erkennen gibt. Der durch Einwirkung von Ammoniak auf Dehydracetsäure direct erhaltene Körper ist daher als Oxylutidin C_7H_9NO aufzufassen. Seine Entstehung entspricht der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_7H_9NO + CO_2 + H_2O$$

und kann nur unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure erfolgen. Führt man die Umsetzung in geschlossenen Gefässen durch, so kann man in der That die Gegenwart reichlicher Mengen von Ammoniumcarbonat unter den Reactionsproducten constatiren.

Ein ansehnlicher Theil der Dehydracetsäure reagirt jedoch mit Ammoniak ohne Kohlensäureabspaltung unter Bildung einer stickstoffhältigen Säure. Diese liefert, wenn über ihren Schmelzpunkt erhitzt, Kohlendioxyd und ebenfalls Oxylutidin und ist als eine Monocarbonsäure des letzteren aufzufassen.

$$C_8H_8O_4 + NH_3 = C_8H_9NO_3 + H_2O.$$

Es ist wahrscheinlich, dass die primäre Wirkung des Ammoniaks auf Dehydracetsäure ausschliesslich in dem durch letztere Gleichung angedeuteten Sinne verlauft, dass aber die gebildete Oxylutidincarbonsäure weiterhin theilweise zerfalle. Ausser den genannten scheinen gar keine anderen Körper gebildet zu werden.

Dieser glatte und einfache Übergang von stickstofffreien Substanzen zu Derivaten des Pyridins ist ein bisher so selten beobachteter, dass wir allen Grund haben — wenn sonst nichts dagegen spricht — Körper, welche dazu fähig sind, als zusammengehörig zu betrachten, und demnach Dehydracetsäure, Chelidonsäure, Mekonsäure etc. als Derivate einer und derselben Stammsubstanz $C_5H_4O_2$ aufzufassen.

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass die aus dem Vorhergehenden sich ergebende Formulirung der Dehydracet-

---

[1] Oppenheim und Precht geben an, dass durch Abdampfen von Dehydracetsäure mit Ammoniak ein Amid entstehe. Nach den mitgetheilten Eigenschaften dieser Verbindung ist es wahrscheinlich, dass dieselbe vorwiegend aus Oxylutidin bestand.

säure recht gut in Einklang zu bringen ist mit ihrer Entstehung aus Acetessigester.

$$
\begin{array}{llcllcl}
CH_3 & & & CH_3 & & & \\
| & & & | & & & \\
CO—CH_2 & & & C = & CH & & \\
\quad\;\; | & & & | & | & & \\
\quad\;\; COOC_2H_5 & & = & O & CO & + & 2C_2H_5OH \\
 & & & | & | & & \\
CO—CH_2—COOC_2H_5 & & & C — & C—COOH & & \\
| & & & | & & & \\
CH_3 & & & CH_3 & & &
\end{array}
$$

Weit übersichtlicher gestaltet sich dieses Schema, wenn man statt der angewendeten die von Geuther vorgeschlagene Formel des Acetessigesters: $CH_3—COH=CH—COOC_2H_5$ benützt.

Die genauere Beschreibung der hier besprochenen neuen Verbindungen, sowie ihrer wichtigsten Umsetzungen hoffe ich in Bälde nachtragen zu können.